Über

einige neue Fluoresceïnfarbstoffe.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Basel

vorgelegt

von

Paul Koch

aus Lausigk in Sachsen.

Dresden,

Lehmannsche Buchdruckerei.

1894.

Über

einige neue Fluoresceïnfarbstoffe.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Basel

vorgelegt

von

Paul Koch

aus Lausigk in Sachsen.

Dresden,

Lehmannsche Buchdruckerei.

1894.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543921_0005

Seinen lieben Eltern

in

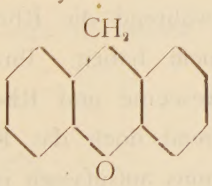
steter Dankbarkeit

gewidmet.

Einleitung.

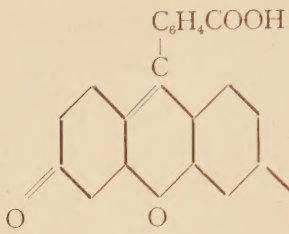
Zu der sehr zahlreichen Klasse der Fluoresceïne, welche meist schon längere Zeit bekannt sind, sind seit einigen Jahren die sogenannten Rhodamine und in letzter Zeit die Pyronine hinzugekommen. Letztere beiden Klassen sind neuerdings das Ziel zahlreicher Untersuchungen gewesen und haben infolge ihrer prachtvollen roten Nuance und ziemlich bedeutenden Echtheit sehr bald in der Färbereitechnik Eingang gefunden.

Alle drei Klassen haben die Eigenschaft gemein, in alkalischer resp. saurer Lösung prachtvolle Fluorescenz zu zeigen. Was nun die chemische Zusammensetzung anbelangt, so enthalten alle drei Klassen zwei durch den Pyronring verkettete Benzolkerne und können mithin als Derivate des Xanthens oder Methylendiphenylenoxydes

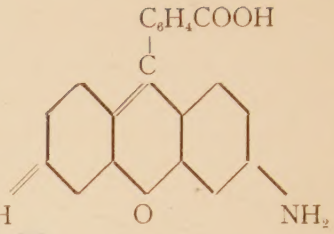


aufgefaſst werden. Nach den neuesten Ansichten über die Konstitution der Fluoresceïne von Bernthsen [1]) und Friedländer [2]) ergeben sich nun folgende einfachste Strukturformeln für die drei Klassen:

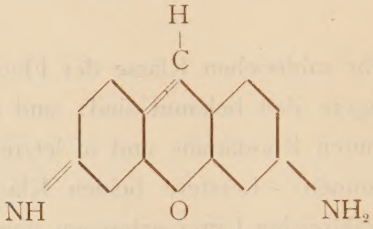
[1]) Ber. XXVI, c. 376. [2]) Ber. XXVI, c. 172.



Fluoresceïn



Rhodamin

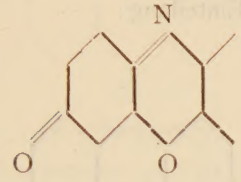


Pyronin.

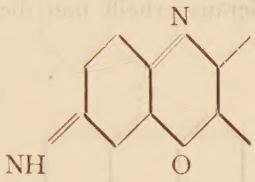
Die Rhodamine und Pyronine unterscheiden sich demnach von den Fluoresceïnen dadurch, dafs an Stelle des chinoïden Sauerstoffatoms und einer Hydroxylgruppe der Fluoresceïne bei den Rhodaminen und Pyroninen eine an ein Benzolkohlenstoffatom doppeltgebundene Imidgruppe und eine Amidgruppe treten. Die Fluoresceïne und Rhodamine erscheinen dadurch in verwandtschaftlicher Beziehung zu einander, dafs bei beiden ein Wasserstoffatom der Methenylgruppe durch einen Carbonsäurerest ersetzt ist, während die Rhodamine und Pyronine die Amidgruppen gemein haben. Ihrer Darstellung gemäfs werden nun die Fluoresceïne und Rhodamine als Phtaleïne zusammengefafst, während doch das Rhodamin eher als ein Abkömmling des Pyronins aufzufassen ist.

Bei der grofsen Anzahl von Farbstoffen, welche in diese drei Klassen gehören, wird nun mitunter die wissenschaftliche Bezeichnungsweise sehr schwierig, und es stellt sich das Bedürfnis heraus, eine einheitliche wissenschaftliche Nomenclatur einzuführen.

Analog der Einteilung der früher Oxazine genannten Farbstoffe in Oxazone und Oxazime nach R. Möhlau [1]) und R. Nietzki [2]) entsprechend den Typen



und



Oxazon Oxazim

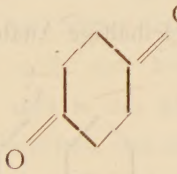
möchte ich mir nun im Einvernehmen mit Herrn Prof. Dr. R. Möhlau folgenden Vorschlag zu einer neuen Nomenclatur erlauben:

Alle drei Klassen werden nach ihrer Eigenschaft, in alkalischer resp. saurer Lösung zu fluorescieren, unter dem Namen

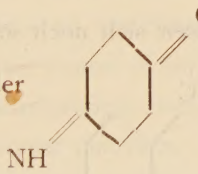
„Fluoresceïne"

zusammengefafst.

Je nachdem nun im Fluoresceïn die chromophore Beziehung

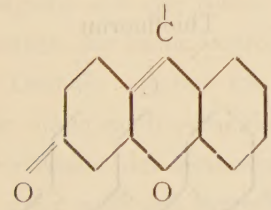


oder

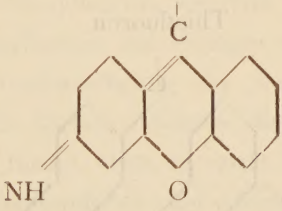


vorhanden ist, erhält man die beiden Typen:

I. II.



und



für welche ich die Namen

[1]) Ber. XXV. 1055. [2]) Ber. XXV. 2994.

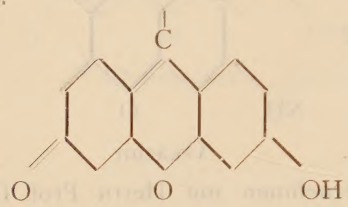
I. «**Fluoron**» und

II. «**Fluorim**»

gewählt habe.

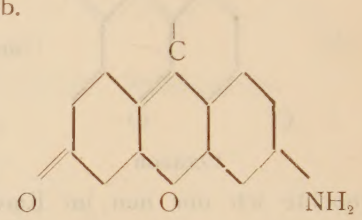
Hieraus erhellt nun die weitere Einteilung:

Ia.



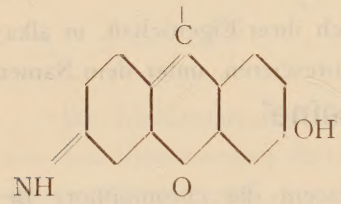
Oxyfluoron

Ib.



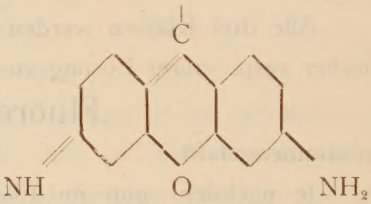
Amidofluoron

IIa.



Oxyfluorim

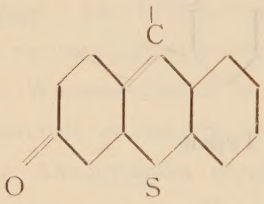
IIb.



Amidofluorim

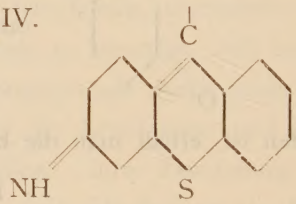
Hieran lassen sich noch schwefelhaltige Analoga anreihen:

III.



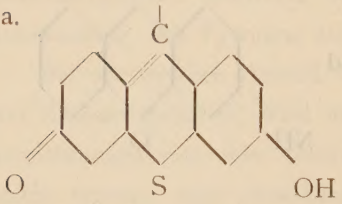
Thiofluoron

IV.



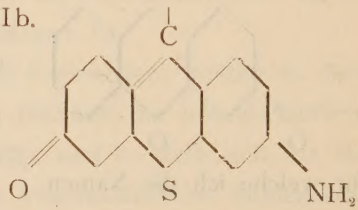
Thiofluorim

IIIa.



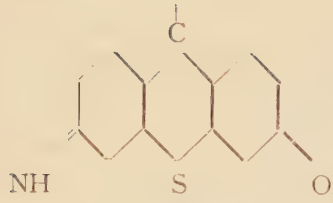
Oxythiofluoron

IIIb.



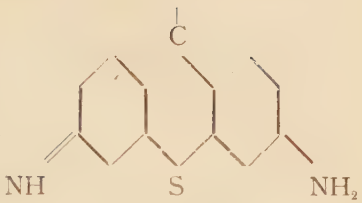
Amidothiofluoron

IVa.



Oxythiofluorim

IVb.



Amidothiofluorim.

Es würden also gehören zu

Schema Ia: die bisherigen Fluoresceïne,

Schema Ib oder IIa: die durch D. R. P. 65195 geschützten Farbstoffe der Farbwerke vormals Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. M,

Schema IIb: die Rhodamine und Pyronine,

Schema IVb: vielleicht die durch D. R. P. 65739 geschützten Farbstoffe der Firma J. R. Geigy & Co. in Basel.

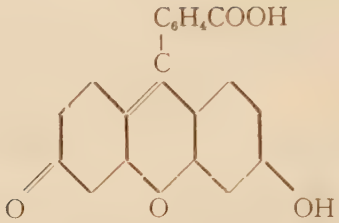
Abkömmlinge der übrigen Typen sind bis jetzt noch nicht bekannt.

Die Leukoverbindungen der Fluoresceïne würden durch Einschaltung der Silben »Hydro« zu bezeichnen sein. Eine Schwierigkeit stellt sich bei der neuen Nomenclatur heraus für den Fall, dafs in der Methenylgruppe, welche die beiden Benzolkerne verkettet, Substitutionen eintreten. Sieht man die Methenylgruppe z. B. beim Baeyerschen Fluorescein als zur Carbonsäure gehörig an, was der Darstellungsweise entspricht, so ergiebt sich der Name Phtalsäureoxyfluoron, während doch eigentlich der Name Benzoesäureoxyfluoron viel richtiger wäre.

Deshalb möchte ich zur Vervollständigung der Nomenclatur dann noch vorschlagen, das Radical, welches die eine freie Affinität der Methenylgruppe bindet, stets an erster Stelle und zwar nach den betreffenden Carbonsäuren oder Aldehyden zu nennen, aus welchen das betreffende Fluorescein dargestellt worden ist.

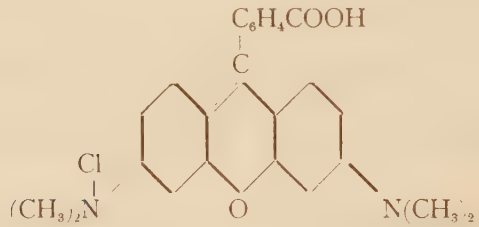
Z. B.

1) Baeyers Fluoresceïn



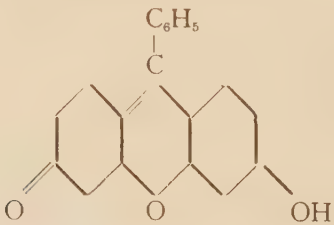
Phtalsäureoxyfluoron.

2) Das gewöhnliche Rhodamin



salzsaures Phtalsäuretetramethylamidofluorimium, wobei die Endsilbe imium bedeuten soll, daſs das eine Stickstoffatom als Ammoniumbase auftritt.

3) O. Doebners Resorcinbenzeïn [1])

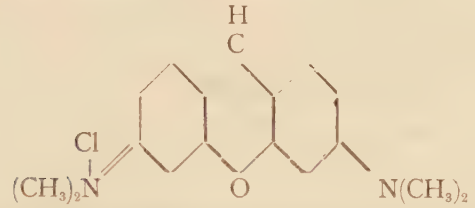


Benzaldehydoxyfluoron.

---

[1]) Ber. VI. 610.

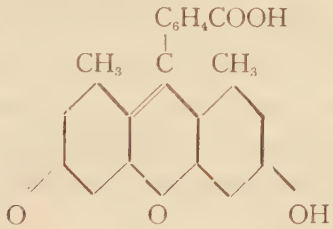
4) Das gewöhnliche Pyronin



Salzsaures Formaldehydtetramethylamidofluorimium.

Solange nur Benzolreste in Frage kommen, kann man eine nähere Bezeichnung weglassen, bei Homologen des Benzols würde man dagegen die Worte Tolu-, Xylo-, Cumo- etc. einschalten, z. B.

5) E. Fischers Orcinphtaleïn [1]).



Phtalsäureoxytolufluoron.

Im Folgenden möchte ich nun einige neue Abkömmlinge der Fluoron- und Fluorimreihe und deren Darstellungsweise näher beschreiben.

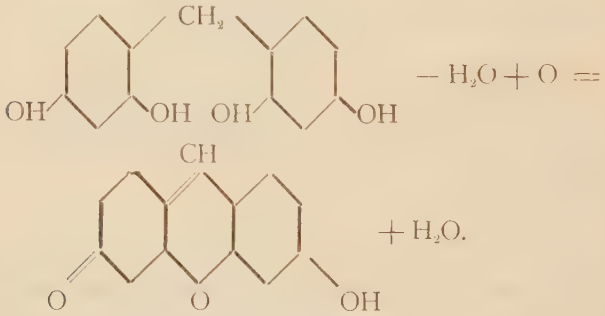
Schon im Jahre 1872 hat A. Baeyer [2]) darauf hingewiesen, dafs Formaldehyd sowie alle Aldehyde bei der Einwirkung auf Phenole Kondensationsprodukte liefern, welche als Derivate des Diphenylmethans anzusprechen sind. Da dieselben aber kein grofses Krystallisationsvermögen zeigen und

[1]) Ber. VII. 1211.

[2]) Ber. V. 25. 280. 1094.

weifse, nur mikrokrystallinische, auch harzartige Körper darstellen, so ist die Analyse, sowie die nähere Untersuchung dieser Diphenylmethanderivate noch selten das Ziel wissenschaftlicher Arbeiten gewesen.

Auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. R. Möhlau habe ich mir nun die Aufgabe gestellt, diese Diphenylmethanderivate und speziell die Einwirkung wasserentziehender Reagentien auf dieselben einer näheren Untersuchung zu unterwerfen. Betrachtet man z. B. das Tetraoxydiphenylmethan, oder einfacher genannt Methylendiresorcin, welches aus Formaldehyd und Resorcin erhalten wird, so leuchtet sofort ein, dafs man daraus durch Wasserabspaltung und gleichzeitige Oxydation unter Bildung des Pyronringes das bisher noch unbekannte einfachste Glied der Fluoronreihe erhalten kann. Diese Vermutung schien sich auch zu bestätigen, indem ich beim Erwärmen von Methylendiresorcin mit konzentrierter Schwefelsäure analog der folgenden Gleichung einen braunen Körper erhielt, welcher in verdünnter alkalischer Lösung prachtvolle grüne Fluorescenz zeigte.



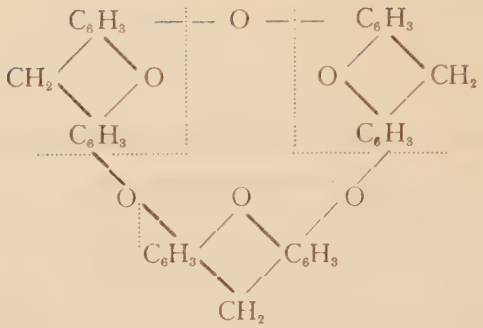
Einwirkung von Formaldehyd auf Resorcin.

Zur Verwendung gelangte eine wässrige 40%ige Formaldehydlösung, wie sie von der Firma Mercklin & Lösekann in Hannover in den Handel gebracht wird. Die Kondensation von Formaldehyd mit Resorcin ist schon vor einigen Jahren von N. Caro [1]) ausgeführt und beschrieben worden. Nach dessen Angaben werden 3 Teile Resorcin, 1 Teil (40 %) Formaldehydlösung und 20 Teile verdünnte Salzsäure (1 : 5) einige Stunden stehen gelassen: plötzlich trübt sich die klare Flüssigkeit, und es beginnt die Abscheidung eines weifsen mikrokrystallinischen, zum Teil teigartigen Körpers nach der Gleichung:

$$2\,C_6H_4(OH)_2 + HCHO = CH_2\!<\!\begin{matrix}C_6H_3(OH)_2\\C_6H_3(OH)_2\end{matrix} + H_2O.$$

Da ich hierbei nur gegen 30 % Ausbeute an Methylendiresorcin erhielt, so versuchte ich die Reaktion in anderen Konzentrationsverhältnissen; bei Anwendung von konzentrierten Säuren oder überschüssigem Formaldehyd erhielt ich quantitative Ausbeute eines rosa gefärbten krystallinischen Körpers, welcher aber entgegen dem Methylendiresorcin in Alkali und Alkohol unlöslich ist. Da dieser Körper beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure auch einen in alkalischer Lösung fluorescierenden Körper liefert, so halte ich diesen in Alkali unlöslichen Körper für ein polymerisiertes Methylendiresorcin, in welchem durch Austritt von 6 Molekülen Wasser aus 3 Molekülen Methylendiresorcin keine Hydroxylgruppen vorhanden sind.

[1]) Ber. XXV. 939.



Infolge seiner Unlöslichkeit in allen Lösungsmitteln vermochte ich nicht, diesen Körper analysenrein zu erhalten, weshalb ich auch keine analytischen Belege für diese Anschauung beibringen kann.

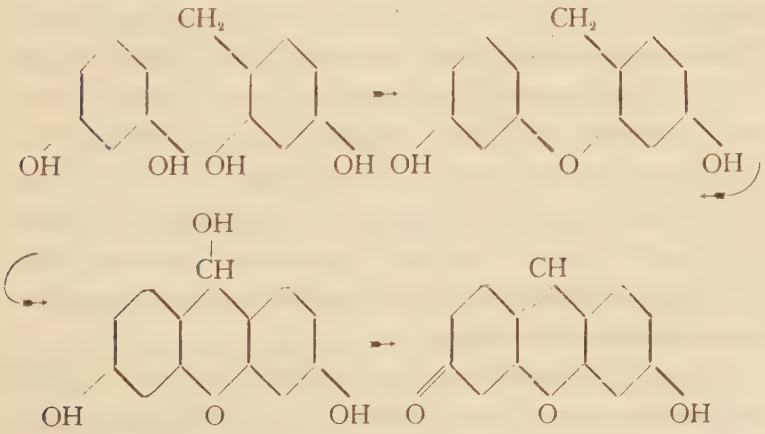
Nach vielen Versuchen wurden schliefslich folgende Verhältnisse als am geeignetsten zur Darstellung von Methylendiresorcin gefunden: 10 gr Resorcin wurden in 65 gr Wasser und 35 gr konzentrierter Schwefelsäure gelöst und zur kalten Lösung dann unter Umrühren 3,5 gr (40 %) Formaldehydlösung zugegeben. Nach wenigen Minuten beginnt unter Erwärmen eine plötzliche Trübung und nach ca. einstündigem Stehen ist die Reaktion beendet. Bemerkt man, dafs die Ausfällung rötlich wird, so kann man durch sofortiges Verdünnen mit Wasser die Polymerisation verhindern; andrerseits ist auch darauf zu achten, dafs man das Umrühren unterbricht, sobald die Trübung der Flüssigkeit eingetreten ist, weil sich sonst das Kondensationsprodukt zu einer klebrig teigartigen Masse zusammenballt, welche zwar allmählich fest wird, aber schwer auszuwaschen ist.

Das auf diese Weise in fast quantitativer Menge erhaltene Methylendiresorcin bildet ein weifses, sich beim Trocknen rötlich färbendes Pulver, welches in Wasser unlöslich, in Alkali, Alkohol und Äther leicht löslich ist. Die alkalische Lösung

oxydiert sich leicht und färbt sich rot an. Das Methylendiresorcin zerlegt sich beim Erhitzen, ohne vorher zu schmelzen. In wasserhaltigem Zustand dagegen schmilzt es schon bei 100° zu einer teigartigen Masse zusammen.

Darstellung des Formaldehydoxyfluorons.

Die Darstellung eines Fluoresceins aus dem Methylendiresorcin beruht zunachst auf der Bildung des Pyronringes durch Austritt von einem Molekül Wasser aus zwei Hyroxylgruppen der beiden Resorcinkerne und zweitens auf der Oxydation der gebildeten Dioxydiphenylenmethanoxyde durch einen Sauerstoffuberträger oder Einwirkung des Sauerstoffs der Luft zu den eigentlichen Farbstoffen, wobei zunächst ein Wasserstoffatom der Methylengruppe zu Hydroxyl oxydiert wird unter Bildung eines Hydrols, welches dann mit einem Wasserstoffatom der einen in p-Stellung zum Methylen befindlichen Hydroxylgruppe Wasser bildet, und das vom Hydroxyl übrig bleibende Sauerstoffatom eine chinoide Bindung mit dem einen Resorcinrest eingeht.



Als geeignetes wasserentziehendes Mittel wurde konzentrierte Schwefelsäure angewandt, welche durch Zerlegung in SO_2, $H_2O + O$ gleichzeitig oxydierend wirkt.

10 gr Methylendiresorcin wurden in 60 gr konzentrierte Schwefelsaure eingetragen und unter Umrühren $^1/_4$ Stunde auf 140°–150° erwärmt; die anfangs rotbraune Lösung wird bei 100° dickflüssig und entwickelt bei 130° 140° lebhaft schweflige Säure zum Zeichen der vor sich gehenden Oxydation. Sobald eine Probe in Wasser gegossen eine braungelbe flockige Masse abscheidet und das Wasser nur noch wenig anfarbt, ist die Reaktion beendet. Die erkaltete Lösung wird in Wasser gegossen, wobei sich das gebildete Fluorescein, welches also nach der neuen Bezeichnungsweise das Formaldehydoxyfluoron sein würde, in dichten braungelben Flocken abscheidet. Hierbei stöfst man auf die Schwierigkeit, dafs sich dieses Produkt nicht gut abfiltrieren und auswaschen läfst, weil diese Flocken, etwas zerrührt, mit Wasser eine Emulsion bilden, welche durch jedes Filter durchgeht und nichts wieder absetzt. Um nun das Formaldehydoxyfluoron in einem besser fafsbaren Zustand zu bekommen, liefs ich die konzentrierte schwefelsaure Lösung in flachen Schalen an der feuchten Luft stehen behufs Wasseraufnahme. Nach 2—3 Tagen hatte die Schwefelsäure soviel Wasser angezogen, dafs das Fluoron ausgefallen war und zwar in Form von braunschwarzen krystallinischen Körnchen, welche sich gut abfiltrieren und auswaschen liefsen. Obwohl nun das Auswaschen solange fortgesetzt wurde, bis im Filtrat keine Schwefelsäure nachweisbar war, so war doch die Schwefelsäure nicht aus der Substanz zu entfernen, denn eine Probe derselben mit Soda und Salpeter geschmolzen, gab immer eine starke Schwefelsäurereaktion.

Dieses Formaldehydoxyfluoron löst sich glatt in Alkali und kohlensaurem Alkali zu einer braunen Flüssigkeit, welche

beim Verdünnen, besonders beim Eingiefsen in Wasser, eine prachtvolle intensive grüne Fluorescenz zeigt. In Alkohol und Phenol löst es sich leicht, während es sich den andern Lösungsmitteln gegenüber ziemlich indifferent zeigt. Durch Behandeln mit verdünntem Alkali, durch Umfällen aus der alkoholischen Lösung mit Wasser oder Äther war dieses Produkt nie schwefelfrei zu erhalten und lieferte infolgedessen bei der Analyse auch keine befriedigenden Resultate.

0,2876 gr bei 100° getrocknete Substanz gaben
0,0995 gr H_2O und
0,7555 gr CO_2 entsprechend

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_8O_3$
C =	71,6	73,6
H =	3,84	3,77

Ich griff daher zu einem anderen wasserentziehenden Mittel und wählte zunächst Chlorzink. 5 gr Methylendiresorcin wurden mit 10 gr gepulvertem Chlorzink gut gemischt, mit etwas Alkohol angefeuchtet und unter gutem Umrühren auf dem Sandbade erwärmt. Die Schmelze färbt sich schnell dunkler und bei 130—140° geht unter heftiger Reaktion die Wasserabspaltung vor sich. Bei 160° treten weifsliche Dämpfe auf, welche nach Resorcin riechen und jedenfalls eine Zersetzung andeuten. Nach halbstündigem Erhitzen auf 150—160° wird die grünlich schimmernde Schmelze in Wasser eingerührt, gepulvert, mehrmals mit verdünnter Salzsäure ausgekocht und der braune Rückstand in verdünnter Natronlauge gelöst, wobei alles in Lösung geht. Beim Fällen mit verdünnter Salzsäure fallen braune Flocken nieder, welche dekantiert, filtriert und gut ausgewaschen werden. Die nun getrocknete Substanz wurde mit Alkohol ausgekocht, wobei ein ziemlich erheblicher Teil eines braunen Körpers hinterbleibt, welcher

sich in Alkali ohne Fluorescenz löst und sich als nicht oxydiertes Produkt, also Methylendioxydiphenylenoxyd erwies.

Die alkoholische dunkelbraune Lösung wurde nun mit Wasser versetzt und unter Zusatz von etwas Salzsäure aufgekocht; hierbei fällt das Formaldehydoxyfluoron in braungelben Körnchen aus, welche abfiltriert und noch zweimal aus Alkohol umkrystallisiert werden.

Dieses so erhaltne Fluoron zeigt dieselben Eigenschaften, wie das mit Schwefelsäure dargestellte Produkt; bei 130—135° getrocknet, lieferten bei der Verbrennung mit Kupferoxyd und Bleichromat

I. 0,3692 gr Substanz 0,1540 gr H_2O
und 0,9825 gr CO_2
II. 0,6439 gr Substanz 0,2747 gr H_2O
und 1,7127 gr CO_2.

	Gefunden I.	II.	Berechnet für $C_{13}H_8O_3$
C =	72,58	72,54	73,6
H =	4,63	4,74	3,8

Der so hoch gefundene Wasserstoffgehalt zeigt, dafs das Formaldehydoxyfluoron jedenfalls noch durch einen wasserstoffreicheren Körper, wahrscheinlich unzersetztes Methylendiresorcin (67,24 % C und 5,17 % H) verunreinigt ist. Da für beide Körper aber nur dieselben Lösungsmittel zu Gebote stehen, so ist bei dem geringen Krystallisationsvermögen an eine Trennung kaum zu denken.

Versuche, die Wasserabspaltung mit Phosphorsäureanhydrid zu bewirken, führten auch zu keinem befriedigenden Resultat; die Schmelze war auch nur zum Teil in Alkohol löslich und zeigte sonst dasselbe Verhalten wie das mit Chlorzink dargestellte Produkt.

Um nun die ganze Reaktion zu beschleunigen und dadurch auch eine schnellere Oxydation herbeizuführen, wurde

der Schmelze mit Chlorzink etwas Aluminiumchlorid zugegeben, wodurch dieselbe vor allem in Alkohol, Aceton und Anilin leicht löslich wurde. 5 gr Methylendiresorcin wurden mit 10 gr Chlorzink und 1 gr Aluminiumchlorid gemischt und unter stetem Umrühren auf 130—140° eine Stunde lang erhitzt. Es wurde vor allem das Auftreten der weifsen nach Resorcin riechenden Dämpfe vermieden; unter lebhaftem Schäumen entwickelt die dunkle Schmelze Wasserdampf und Salzsäure. Man erkennt das Ende der Reaktion am besten daran, dafs die alkalische Lösung einer Probe statt anfangs rotstichig gelbstichig braun wird. Die übrige Aufbereitung der Schmelze ist dieselbe wie früher.

Aus Aceton umkrystallisiert und bei 130° getrocknet lieferten bei der Analyse

0,3128 gr Substanz 0,1149 gr H_2O
und 0,8146 gr CO_2

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_8O_3$
C =	71,02	73,6
H =	4,08	3,77

Nachdem auch dieser Versuch gescheitert war, wurde von weiteren Versuchen, das Formaldehydoxyfluoron rein darzustellen, Abstand genommen, da die Möglichkeit, einen Körper, welcher fast nur flockig oder mikrokrystallinisch erhalten werden kann, von anderen ihn begleitenden Körpern mit ganz ähnlichen Eigenschaften zu trennen, eine sehr geringe ist.

Von dem Grundsatz geleitet, dafs mit wachsender Molekulargröfse auch das Krystallisationsvermögen zunimmt, und dann eine bessere Reinigung zu erzielen wäre, versuchte ich die obenbeschriebene Reaktion auf das Methylendiorcin anzuwenden und hatte dabei das günstige Resultat, gleich beim ersten Versuch mit der Theorie gut übereinstimmende Analysenwerte zu bekommen.

Einwirkung von Formaldehyd auf Orcin.

Das Methylendiorcin ist bisher noch nicht in der Litteratur erwähnt worden, und hatte ich daher Veranlassung, dasselbe näher zu untersuchen. Was seine Darstellung anbelangt, so ist zu bemerken, dafs es im Allgemeinen ganz analog dem Methylendiresorcin erhalten werden kann, jedoch vollzieht sich hier die Kondensation von Formaldehyd und Orcin schon bei Gegenwart von ganz geringen Mengen Säure quantitativ.

10 gr Orcin werden in 145 gr Wasser und 5 gr Schwefelsäure gelöst und mit 4 gr Formaldehydlösung versetzt. Alsbald fällt das Methylendiorcin in kleinen weifsen Kryställchen quantitativ aus und wird nach einigem Stehen abgesaugt. Da es sich beim Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol leicht gelb anfärbt, so wurde gleich das rohe Produkt, gut ausgewaschen und bei 110° getrocknet, der Analyse unterworfen.

0,4052 gr Substanz gaben 0,2221 gr H_2O
und 1,0300 gr CO_2

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{16}O_4$
C =	69,32	69,23
H =	6,09	6,15

Das Methylendiorcin ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkali, Alkohol und Äther; zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, schmilzt aber unter Wasser und in feuchtem Zustand schon sehr leicht zu einer teigartigen Masse zusammen und polymerisiert sich leicht zu einer orangegelben unlöslichen Masse.

Darstellung des Formaldehydoxytolufluorons.

Ganz ähnlich der Darstellung des Formaldehydoxyfluorons wurden 10 gr Methylendiorcin mit 20 gr Chlorzink und 4 gr

Aluminiumchlorid ca. 1 Stunde auf 150—170° erhitzt, bis die alkalische Lösung nicht mehr rotstichig, sondern dunkelgelbbraun ist. Die metallisch glänzende Schmelze wird hierauf in Wasser gegossen, mit verdünnter Salzsäure ausgekocht und in Natronlauge gelöst. Aus der alkalischen heißen Lösung fällt Salzsäure das Fluoron in krystallinischem Zustande, welches hierauf in Methylalkohol gelöst wird. Hierbei bleibt eventuell vorhandenes nicht oxydiertes Produkt als unlöslich zurück.

Aus Methylalkohol erhält man dieses Formaldehydoxytolufluoron als dunkelbraune krystallinische Körnchen, welche in Wasser und den meisten Solventien unlöslich, in Alkohol, Methylalkohol, Alkali leicht und in kohlensaurem Alkali schwer löslich sind. Die alkalische Lösung zeigt ebenso wie die des Formaldehydoxyfluorons beim Verdünnen prachtvolle gelbgrüne Fluorescenz.

Da das nach obiger Weise erhaltene Produkt sich als ziemlich hygroskopisch erwies, so wurde es bei 130° im Platinschiffchen getrocknet, im Sauerstoffstrome verbrannt und es gaben dabei

0,3364 gr Substanz 0,1506 gr H_2O
und 0,9243 gr CO_2

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_{12}O_3$
C =	74,93	75,00
H =	4,97	5,00

Ist zunächst durch dieses Resultat der ganze Verlauf der Reaktion klargelegt, so gewinnt das so erhaltene Formaldehydoxytolufluoron noch besonderes Interesse durch die Angaben, welche seinerzeit H. Schwarz[1]) über ein sog. Homofluorescein machte. Derselbe erhielt durch Erhitzen von Orcin mit Chloroform und Alkali einen in alkalischer Lösung fluorescierenden

[1]) Ber. XIII. 543.

Körper, welchem er die empirische Formel $C_{23}H_{18}O_5$ gab. Nach der Ähnlichkeit der beiden Reaktionsgleichungen:

1) $$2\,C_6H_3 . CH_3(OH)_2 + CHCl_3 + H_2O = \begin{matrix} C_6H_2 . CH_3 . OH \\ CH \langle \quad \rangle O \\ C_6H_2 . CH_3 \end{matrix} + 2\,H_2O + 3\,HCl$$

$$O$$

2) $$2\,C_6H_3 . CH_3(OH)_2 + H . CH . O + O = \begin{matrix} C_6H_2 . CH_3 . OH \\ CH \langle \quad \rangle O \\ C_6H_2 . CH_3 \end{matrix} + 3\,H_2O$$

$$O$$

wäre zu erwarten gewesen, dafs sich das Schwarzsche Homofluoresceïn als identisch mit dem von mir dargestellten Formaldehydoxytolufluoron erweisen würde.

Dies ist jedoch nicht der Fall, und es mufs somit die Einwirkung von Chloroform und Alkali auf Orcin nach einer anderen Gleichung als oben angegeben verlaufen und dem Schwarzschen Homofluoresceïn eine kompliziertere Strukturformel beigelegt werden.

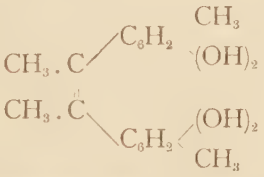
Einwirkung von Acetaldehyd auf Resorcin.

Von den Kondensationen von Aldehyden mit Phenolen sind bis jetzt vorzugsweise diejenigen mit Formaldehyd und Benzaldehyd teilweise untersucht worden. Sehr verschiedene und mangelhafte Litteraturangaben dagegen sind bis jetzt vom Acetaldehyd zu finden.

A. Baeyer[1]) und A. Michael und Comey[2]) erwähnen zwar ein Kondensationsprodukt von Acetaldehyd und Resorcin, geben

[1]) Ber. V. 25. 280. 1094. [2]) Ber. XVII. c. 21.

aber keine genauen Angaben über dasselbe an. Ferner beschreiben A. Michael und Comey ebendaselbst einen Körper $C_{15}H_{20}O_4$, welcher aus Acetaldehyd und Orcin erhalten wurde und dem die Formel



zukommen würde. Darnach würden sich also 2 mol. Acetaldehyd mit 2 mol. Orcin kondensiert haben, obwohl beim Formaldehyd sich 1 mol. Aldehyd mit 2 mol. Phenol kondensieren.

Dagegen haben Jäger[1]), ter Meer[2]), Fabinyi[3]) und A. Steiner[4]) gefunden, dafs sich Acetaldehyd und Chloral mit Phenol und Thymol nach demselben Verhältnis wie der Formaldehyd kondensieren. Dasselbe bestätigen A. Claus und E. Trainer[5]), welche das Äthylidendiphenol näher untersucht haben. Durch dasselbe Verhalten vom Acetaldehyd bei Kondensationen mit β-Naphtol und β-Naphtylamin kommt L. Claisen[6]) zu der Ansicht, dafs sich beim Acetaldehyd wahrscheinlich stets auch 1 mol. Aldehyd mit 2 mol. Phenolen verbindet, und dafs die von Michael und Comey dargestellten Kondensationsprodukte keine Ausnahme bilden

So abweichend von der Reaktion anderer Aldehyde auch die Anschauung von Michael und Comey ist, so gewinnt sie doch an Wahrscheinlichkeit durch die Beobachtungen Baeyers[7]) und Michaels[8]), dafs sich Benzaldehyd auch in dem Verhältnis 2 mol. Aldehyd : 2 mol. Phenol verbindet.

Um nun beide Ansichten zu prüfen, stellte ich mir das Kondensationsprodukt von Acetaldehyd mit Resorcin dar und

[1]) Ber. VII. 1197. [2]) VII. 1201. [3]) XI. 283. [4]) XI. 287. [5]) Ber. XIX. 3004. [6]) Ann. 237. 261 pag. [7]) Ber. V. 280. 1094. [8]) Ber. XVII. c. 20.

aus diesem das entsprechende Fluoron. Hierbei zeigte sich schon eine Verschiedenheit mit der Reaktion beim Formaldehyd. Die Schmelze mit Chlorzink und Aluminiumchlorid wurde unter Wasser nicht fest, sondern blieb teigartig, und dann löste sie sich in Alkali mit einer roten bis rotbraunen Farbe. Die weiteren Untersuchungen ergaben, dafs hier nicht nur ein Fluorescein erhalten wird, sondern ein Gemisch von zwei in alkalischer Lösung fluorescirenden Körpern, von denen der eine eine gelbbraune und der andere eine rotbraune alkalische Lösung zeigt.

Die Kondensation von Acetaldehyd mit Resorcin wurde folgendermafsen ausgeführt. 10 gr Resorcin wurden in 100 gr Wasser und 50 gr konzentrierter Salzsäure im Druckkolben gelöst und mit 2 — 3 gr Acetaldehyd (Sdp. 21°) versetzt. Hierauf wurde im verschlossenen Kolben gut durchgeschüttelt, wobei sich die Flüssigkeit ziemlich stark erwärmte. Nach wenigen Minuten trübt sich die Flüssigkeit, und es beginnt die Ausscheidung eines weifsen krystallinischen, oft harzartigen Körpers, welche nach einigen Stunden vollständig ist. Beim Öffnen des Kolbens zeigt sich, dafs durch Absorption des Acetaldehydes eine Luftverdünnung eingetreten ist. Auch hier tritt sehr leicht eine anscheinende Polymerisation ein, denn ich erhielt in einigen Fällen einen rötlichen, in Alkali und Alkohol unlöslichen Körper.

Gut ausgewaschen bildet dieses Kondensationsprodukt weifse Kryställchen, welche in Alkali, kohlensaurem Alkali, Alkohol und Äther leicht löslich sind und keinen Schmelzpunkt zeigen.

Bei 120° getrocknet lieferten bei der Verbrennung

I. 0,4328 gr Substanz 0,2285 gr H_2O
und 1,1107 gr CO_2

II. 0,3880 gr Substanz 0,2053 gr H_2O
und 0,9834 gr CO_2

Gefunden	I.	II.
C =	69,99	69,12
H =	5.86	5,88

Substanz I und II rühren von verschiedener Darstellung her.

Es verlangen nun

a. das Kondensationsprodukt von 1 mol. Aldehyd mit 2 mol. Resorcin = $C_{14}H_{14}O_4$

C = 68,29

H = 5,69

b. das Kondensationsprodukt von 2 mol. Aldehyd mit 2 mol. Resorcin = $C_{16}H_{16}O_4$

C = 70,59

H = 5,88

Es liegen also die gefundenen Werte zwischen beiden Möglichkeiten, und ich bin dadurch, sowie durch das gleiche Resultat beim Orcin zu der Ansicht gekommen, dafs sich Acetaldehyd gleichzeitig in verschiedenen Verhältnissen mit Phenolen kondensiert, welche Produkte aber durch ihre Ähnlichkeit der Eigenschaften nicht zu trennen sind. Ich halte aber nicht für ausgeschlossen, dafs es durch Änderung der Darstellungsweise gelingen kann, den einen oder den anderen Körper in dem Gemisch so anzureichern, dafs die Analyse durch die Gegenwart des zweiten Körpers nur wenig beeinflufst wird.

Darstellung des Acetaldehydoxyfluorons.

Die Darstellung geschieht ganz analog derselben vom Formaldehydoxytolufluoron. Der mehrmals ausgekochte harzige Kuchen wird in Alkali gelöst, und es resultiert eine rote, fluorescierende Lösung. Beim Fällen derselben mit verdünnter Salzsäure resultiert das Fluoron in Flocken, welche aber beim

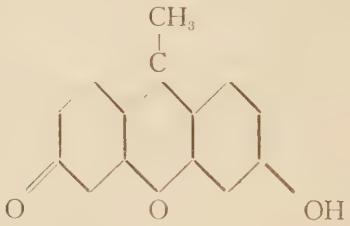
Erwärmen der Lösung sich bald krystallinisch absetzen. Nachdem gut ausgewaschen ist, wird mit Methylalkohol aufgenommen und diese Lösung eingedunstet. Erhitzt man nun diesen Rückstand mit Aceton, so zeigt sich, dafs ein im Aceton unlöslicher Körper zurückbleibt, der sich in Alkali mit roter Farbe und dunkelgrüner Fluorescenz löst [A]. Aus der Lösung im Aceton dagegen resultiert ein braungelber Körper, welcher sich in Alkali mit braungelber Farbe und hellgrüner Fluorescenz löst [B]. Körper B gleicht in seinen Eigenschaften den früher genannten Fluoronen und gab bei 130° getrocknet folgende Analysenwerte:

I. 0,2836 gr Substanz gaben 0,1187 gr H_2O
und 0,7705 gr CO_2

II. 0,3628 gr Substanz gaben 0,9865 gr CO_2

	Gefunden I.	II.	Berechnet für $C_{14}H_{10}O_3$
C =	74,09	74,16	74,34
H =	4,65	—	4,43

Körper B stellt daher das Acetaldehydoxyfluoron dar,



während für den Körper A die Analysenwerte

C = 71,64
H = 5,27

gefunden wurden, aus welchen Zahlen sich aber kein Schlufs auf eine bestimmte Konstitution ziehen lässt.

Einwirkung von Acetaldehyd auf Orcin.

Die Einwirkung von Acetaldehyd auf Orcin erfolgt unter denselben Verhältnissen wie auf Resorcin, und man erhält ein Kondensationsprodukt, welches bei 120° getrocknet bei der Analyse auch einen Mittelwert liefert für die beiden möglichen Kondensationsverhältnisse.

0,3671 gr Substanz gaben 0,2165 gr H_2O
und 0,9507 gr CO_2

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{18}O_4$;	f. $C_{18}H_{20}O_4$
C =	70,63	70,07	72,00
H =	6,55	6,57	6,66

Hierbei möchte ich noch bemerken, dafs dieses Kondensationsprodukt sich bei 100° nicht zersetzt, sondern bei 135° ohne Zersetzung schmilzt, während A. Michael[1]) angiebt, dafs sich Aethylidenorcin bei 100° zersetzt. Es löst sich leicht in Alkali, Alkohol, Äther und Aceton und verhält sich sonst ebenso wie die entsprechende Methylenverbindung.

Beim Schmelzen mit Zinkchlorid und Aluminiumchlorid liefert es ein Fluoron, welches dem Acetaldehydoxyfluoron ganz ähnlich ist, aber noch nicht ganz analysenrein erhalten werden konnte.

Einwirkung von Formaldehyd auf m-Amidophenole.

Bei der grofsen Anwendung, welche die Rhodamine in der Färbereitechnik gefunden haben, lag es nahe, obige Darstellungsmethode von Fluoresceïnen auch auf m-Amidophenole anzuwenden, um dabei zu dem einfachsten Pyronin oder nach der neuen Bezeichnungsweise Fluorim, dem Formaldehydamido-

[1]) Ber. XVII. c. 21.

fluorim zu gelangen. Hierbei stiefs ich jedoch schon auf Schwierigkeiten bei der Darstellung von einem Diamidodioxydiphenylmethan oder Methylendi-m-amidophenol, da bei der Einwirkung von Formaldehyd auf salzsaures m-Amidophenol ein gelber krystallinischer Körper erhalten wurde, welcher infolge seiner Unlöslichkeit in verdünnten Säuren das gewünschte Methylendi-m-amidophenol nicht sein konnte. Es liegt hierbei auch nahe, daſs das Sauerstoffatom des Aldehydes nicht zwei Wasserstoffatome zweier Amidophenolreste oxydiert, sondern zwei Wasserstoffatome einer Amidogruppe, wobei unter Bildung des Anhydroformaldehyd-m-amidophenols die Reaktion nach folgender Gleichung verlaufen würde.

$$C_6H_4\begin{matrix}OH\ 1\\NH_2\ 3\end{matrix} + H.CH.O = C_6H_4\begin{matrix}OH\ 1\\N - CH_2\\(3)\end{matrix} + H_2O$$

Dieser gelbe Körper hatte sich nun, wenn er eine Anhydroverbindung gewesen wäre, durch Kochen mit konzentrierten Säuren oder salzsaurem m-Amidophenol, wie dies zum Beispiel beim Anhydroformaldehydanilin beobachtet worden ist, umlagern müssen in das säurelösliche Diamidodioxydiphenylmethan. Dies habe ich aber nicht beobachten können, denn der Körper wurde selbst beim Kochen mit konzentrierter Schwefelsäure kaum verändert. Infolge dieses Verhaltens, sowie wegen seiner Unlöslichkeit in Säuren und Alkalien, möchte ich diesen gelben Körper, welcher stets bei der Einwirkung von Formaldehyd auf salzsaures m-Amidophenol erhalten wurde, für eine ähnliche Verbindung halten, wie der auf Seite 9 erwähnte rosa gefärbte Körper, welcher aus Formaldehyd und Resorcin erhalten wurde.

Bedeutend einfacher verläuft hingegen die Einwirkung von Aldehyden auf m-Amidophenole, wenn man die beiden Wasserstoffatome im Amidophenol durch Alkyle ersetzt; diese Kon-

densationsprodukte von Aldehyden mit dialkylierten m-Amidophenolen finden seit einiger Zeit Verwendung in der Technik zur Herstellung der als rote Farbstoffe bekannten Pyronine, sind aber wie letztere noch nicht Gegenstand wissenschaftlicher Untersuchungen gewesen, weshalb ich dieselben noch einer näheren Untersuchung unterworfen habe.

Einwirkung von Acetaldehyd auf Dimethyl-m-amidophenol.

Es wurden 20 gr Dimethyl-m-amidophenol in 300 gr Wasser und 50 gr konzentrierter Salzsäure gelöst, mit ca. 10 gr Acetaldehyd versetzt und im Druckkolben eine Stunde im Wasserbad erwärmt. Nach dem Erkalten wurde durch Sodalösung das Aethylidentetramethyldi-m-amidophenol als braunviolette Kryställchen ausgefällt und gut ausgewaschen. Reinigungsversuche durch Umkrystallisation aus verdünntem Alkohol oder Aceton ergaben die Base meist als Öl in wenig befriedigendem Zustande. Deshalb wurde das Rohprodukt nur nochmals in verdünnter Salzsäure gelöst, die dunkelrote, stark gelblich fluorescierende Lösung durch schweflige Säure etwas entfarbt und dann die Base wieder mit Sodalösung gefällt. Man erhalt so ein hellviolettes krystallinisches Produkt, welches in Wasser und Sodalösung unlöslich, in Alkali, Säuren, Alkohol, Äther und Aceton löslich ist und den Schmelzpunkt 140° zeigt.

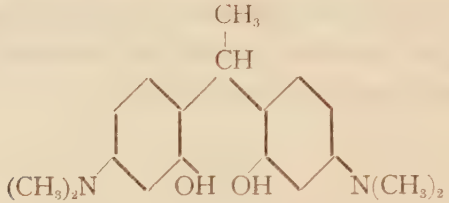
Im Exsiccator getrocknet, gaben bei der Verbrennung

0,3617 gr Substanz 0,2552 gr H_2O

und 0,9506 gr CO_2

	Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_{24}O_2N_2$
C =	71,68	72,00
H =	7,84	8,00

Hieraus ergiebt sich, dafs sich Acetaldehyd mit Dimethyl-m-amidophenol nach dem Schema: 1 mol. Aldehyd + 2 mol. Phenol kondensiert, und dem Körper die Konstitutionsformel



zukommt.

Darstellung des Acetaldehydtetramethyl-amidofluorims.

Zur Darstellung dieses Fluorims erwies sich als am geeignetsten das durch D. R. P. 59003 geschützte Verfahren der Firma A. Leonhardt & Co. in Mühlheim a. M. zur Darstellung des gewöhnlichen Pyronins. Es wurden 10 gr Aethylidentetramethyldi-m-amidophenol in ca. 80 gr konzentrierter Schwefelsäure 2 Stunden auf dem Wasserbad behufs Wasserabspaltung erwärmt. Die anfangs braungelbe Lösung verwandelt sich allmählich in ein intensives Rot; alsdann wird die Lösung in Wasser gegossen und mit Ätznatron das gebildete Tetramethyldiamidodiphenyläthylidenoxyd als hellviolette Flocken gefällt. Nachdem gut ausgewaschen ist, werden dieselben in wenig verdünnter Salzsäure gelöst und behufs Oxydation mit Eisenchloridlösung oder Natriumnitritlösung versetzt. Aus dieser Lösung kann man mit konzentrierter Salzsäure oder Kochsalzlösung den Farbstoff oder mit Chlorzink sein Chlorzinkdoppelsalz als metallisch-glänzendes Harz, welches aber bald fest wird, fällen.

Zur Darstellung aschefreier Substanz ist die Oxydation mit Natriumnitrit sehr zu empfehlen, da das Eisenchlorid schwer

zu entfernen ist. Am besten fällt man dann aus der oxydierten Farbstofflösung mit Alkali die Farbbase und krystallisiert diese aus Alkohol um. Sie resultiert hierbei als dunkelviolette, krystallinische Masse vom Schmelzpunkt 152°; sie ist löslich in Alkohol, Äther und Aceton; in verdünnten Säuren löst sie sich mit intensiver dunkelroter Farbe und prachtvoller gelber Fluorescenz, die Lösungen der mehrfach sauren Salze sind gelbrot gefärbt.

Chlorid und Sulfat sind sehr leicht löslich, Jodid und Prikrat schwer löslich.

Im Exsiccator getrocknet, lieferte die aus Alkohol erhaltene Acetaldehydtetramethylamidofluorimiumbase bei der Analyse nicht ganz mit der Theorie übereinstimmende Resultate.

I. 0,3095 gr Substanz gaben 0,1842 gr H_2O
und 0,8281 gr CO_2,

II. 0,2183 gr Substanz gaben 0,1326 gr H_2O
und 0,5905 gr CO_2

	Gefunden I.	II.	Berechnet für $C_{18}H_{22}N_2O_2$
C =	72,97	73,7	72,48
H =	6,61	6,75	7,38

Deshalb wurde das Platindoppelsalz dargestellt, welches beim Versetzen der heifsen salzsauren Farbstofflösung mit Platinchlorid in glitzernden grauschwarzen Blättchen mit grünem Metallglanz ausfällt. Dasselbe wird mit Wasser und Alkohol gut ausgewaschen und getrocknet.

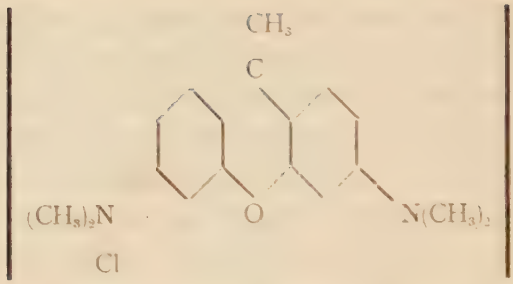
Beim Veraschen lieferten

I. 0,2499 gr Substanz 0,0509 gr Pt

II. 0,4115 gr Substanz 0,0835 gr Pt

	Gefunden I.	II.	Berechnet für $C_{36}H_{42}N_4O_2PtCl_6$
Pt =	20,37	20,29	20,30

Mithin kommt dem Platindoppelsalz die Formel zu:



Dieser Farbstoff wird von der Firma Bayer & Co. in Elberfeld in den Handel gebracht und nach dem D. R. P. 58788 durch Zusammenschmelzen von Dimethyl m-amidophenol mit Paraldehyd und Chlorzink dargestellt.

Einwirkung von Formaldehyd auf Dimethyl-m-amidophenol.

Diese Kondensation wurde nach dem durch D. R. P. 58955 geschutzten Verfahren der Firma A. Leonhardt & Co. in Muhlheim a. M. ausgefuhrt; es wurden 30 gr Dimethyl-m-amidophenol in 60 gr Alkohol gelost und mit 3 gr Formaldehydlosung versetzt. Beim Verdunsten des Alkohols scheidet sich das Tetramethyldiamidodioxydiphenylmethan krystallinisch aus; durch Umkrystallisation aus verdunntem Alkohol erhalt man es in Form von kleinen rotvioletten Blattchen vom Schmelzpunkt 175°. Seine Eigenschaften gleichen denen des entsprechenden Aethylidenproduktes.

Bei 60° getrocknet lieferten

0,3379 gr Substanz 0,2370 gr H_2O
und 0,8783 gr CO_2

	Gefunden	Berechnet für $C_{17}H_{22}O_2N_2$
C =	70,89	71,33
H =	7,79	7,69

Durch Behandeln mit wasserentziehenden und oxydierenden Agentien erhält man aus diesem Tetramethyldiamidodioxydiphenylmethan das demselben entsprechende Formaldehyd-Tetramethylamidofluorim, welches in Form seines Chlorzinkdoppelsalzes als „Pyronin" von der Firma A. Leonhardt & Co. in den Handel gebracht wird. Wahrscheinlich dasselbe Produkt ist der von der Firma A. Gerber & Co. in Basel unter dem Namen „Rose" fabrizierte Farbstoff, welcher aus Tetramethyldiamidodiphenylmethan über die Dinitro-, amido-, -diazo- und -hydroxylverbindung hergestellt wird.

Mit der Untersuchung dieser beiden Handelsprodukte bin ich zur Zeit noch zu keinem Abschlufs gekommen, da dieselben keine einheitlichen Verbindungen zu sein scheinen.

Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung.

1. Das aus dem Methylendiresorcin erhaltene Formaldehydoxyfluoron konnte nicht analysenrein erhalten werden, dagegen zeigt das entsprechende Orcinderivat die erwartete Zusammensetzung.

2. Acetaldehyd kondensiert sich mit Resorcin und Orcin in den Verhältnissen:

1 mol. Aldehyd: 2 mol. Phenol und
2 mol. Aldehyd: 2 mol. Phenol.

Die Kondensationsprodukte sind nicht von einander zu trennen.

Das aus dem Aethylidendiresorcin erhaltene Acetaldehydoxyfluoron entspricht der vermuteten Zusammensetzung.

3. Formaldehyd kondensiert sich mit salzsaurem m-Amidophenol zu einem in Alkali und Säuren unlöslichen, gelben,

krystallinischen Körper, dessen Zusammensetzung nicht ermittelt werden konnte.

4. Formaldehyd und Acetaldehyd verbinden sich mit Dimethyl-m-amidophenol im Verhältnis 1 mol. Aldehyd : 2 mol. Phenol zu hellvioletten krystallisierten Tetramethyldiamidodioxydiphenylmethan- resp. -äthanderivaten.

5. Das aus dem Tetramethyldiamidodioxydiphenyläthan dargestellte Acetaldehydtetramethylamidofluorim zeigt in Form seines Platindoppelsalzes die gewünschte Zusammensetzung, wodurch die Konstitution der im Handel als Pyronine vorkommenden Farbstoffe festgestellt ist.

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. R. Möhlau im Laboratorium für Farbenchemie und Färbereitechnik der Königlich Sächsischen Technischen Hochschule zu Dresden ausgeführt und im chemischen Laboratorium der Universität Basel vollendet.

Es sei mir vergönnt, auch an dieser Stelle meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Professor Dr. R. Möhlau und Herrn Professor Dr. R. Nietzki für die mir hierbei freundlichst gewährte Unterstützung meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.